



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07090245 A**(43) Date of publication of application: **04.04.95**

(51) Int. Cl.  
**C09K 3/00**  
**A23L 1/05**  
**C08B 37/08**

(21) Application number: **05259423**(71) Applicant: **DAIICHI SEIMO KK**(22) Date of filing: **24.09.93**(72) Inventor: **OKUZONO KAZUHIKO**(54) **COMPOSITION GELABLE ON HEATING**

(57) Abstract:

acetylating chitosan in a homogeneous system to adjust the deacetylation degree of the product to 40-60% and the component C.

PURPOSE: To provide the composition readily soluble even in chilled water and capable of industrially producing thermoirreversible gel on heating.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: The composition comprising (A) chitosan, (B) an acidic substance and (C) at least one kind of saccharide selected from monosaccharides and oligosaccharides. Another version of the composition comprising (D) a modified chitosan prepared by deacetylating chitin in a homogeneous system or by

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90245

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 3/00

1 0 3 L

A 2 3 L 1/05

C 0 8 B 37/08

A 7433-4C

A 2 3 L 1/ 04

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平5-259423

(71) 出願人 000208787

第一製網株式会社

(22) 出願日

平成5年(1993)9月24日

熊本県荒尾市増永1850番地

(72) 発明者 奥 蘭 一 彦

福岡県大牟田市大字岬113番地

(54) 【発明の名称】 加熱ゲル化組成物

(57) 【要約】

【構成】 キトサンと酸性物質と単糖類もしくは少糖類の中の1種以上を含有する加熱ゲル化組成物。キチンを均一系において、脱アセチル化又は、キトサンを均一系でアセチル化し、脱アセチル化度40～60％に調整したキトサンと単糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する加熱ゲル化組成物。

【効果】 キトサンと酸性物質と単糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する組成物を用いることにより、冷水でも簡単に溶解することができ、これを加熱することにより、熱不逆性のゲルを産業的に製造すること

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンと酸性物質と単糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する加熱ゲル化組成物

【請求項2】 キチンを均一系において脱アセチル化又は、キトサン（脱アセチル化度95%以上）を均一系でアセチル化し、脱アセチル化度40～60%に調整したキトサンと単糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する加熱ゲル化組成物

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、キトサンと酸性物質と単糖類もしくは、少糖類の中の1種以上の糖を含有する加熱ゲル化組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、天然の高分子の中で、ゲルを形成する物質としては、ゼラチン・寒天・カドランというものがある。ゼラチンは、コラーゲンを水と長時間煮沸して得られる平均分子量6～7万の蛋白質である。寒天は、テングサ等の紅藻類中の細胞膜成分として存在する粘質物で、D-ガラクトースと3,6-アンヒドロ-L-ガラクトースを構成糖とするアガロースを主成分とする分子数数十万の多糖類である。カドランは、土壤菌の一種であるアルカリゲネス属フェカリス菌が生産する分子量100～500の中性多糖類である。

【0003】ゼラチン及び寒天は冷水には溶解せず、膨潤するだけで、加熱して溶解しなければならない。そして、この加熱溶解液を冷却することによりゲルを形成する。このゲルは再加熱すると、元の液状となる熱可逆性のゲルである。

【0004】カドランは熱不可逆性のゲル化物である。カドランは、冷水に溶けず、膨潤もしない。そのため、カドランの水分散液を調整する際に、水と混合して静置しておくとカドランが沈降し、上層が水の層になる。

【0005】このような状態で加熱しても良好なゲルは得られない。従って、水分散液を調整するためには、ホモジナイザー等の高速攪拌機が必要となる。分散液は、かなりの気泡を液中に含むため、真空で脱気をしなければならない。このように、分散液をつくるのに作業が繁雑であるため、生産現場での使用には困難を要する。

## 【0006】

【発明の目的】本発明は、上記の課題を解決する。

## 【0007】

【発明の構成】本発明は、キトサンと酸性物質と単糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する加熱ゲル化組成物に関する。

【発明の効果】本発明の加熱ゲル化組成物は、冷水に溶解し、加熱することによりゲルを形成する。このゲルは、再加熱すると元の液状となる熱可逆性のゲルである。

糖類もしくは少糖類の中の1種以上の糖を含有する組成物が熱可逆性の加熱ゲルを形成することを見いだした。

【0008】本発明のゲル化組成物は、冷水で簡単に溶解し、加熱することにより不可逆性のゲルを形成する。このゲルは、離水性が小さいという特徴をもつ。キトサン濃度・酸性物質・添加する糖の種類と使用量を種々変化させることにより、弾力性のあるゲル・強固なゲル等、種々の目的に応じたゲルを形成することかできる。

10 【0009】本発明に使用するキトサンは、エビ・カニ等の甲殻類に存在するキチンを濃アルカリ水溶液中で加熱し、脱アセチル化することにより得られるグルコサミンとN-アセチルグルコサミンを構成糖とする多糖類である。

【0010】一般的にキトサンとは脱アセチル化度50%以上のもので、酸に可溶ものを示し、脱アセチル化度80%位のものが主に販売されている。

20 【0011】酸性物質としては、乳酸・酢酸・アスコルビン酸・クエン酸・リンゴ酸・塩酸・ギ酸・コリンピリン酸等が用いられる。

【0012】使用する単糖類や少糖類としては、リボース・キシロース・アラビノース・ガラクトース・マンノース・グルコース・シュクロース・マルトース等があげられる。好ましくは、リボース・キシロース・アラビノースである。

30 【0013】本発明において、キチンを均一系で脱アセチル化するか、キトサンを均一系でアセチル化することにより、脱アセチル化度40～60%に調整した水溶性キトサンを使用すると、酸性物質を使用する必要がなく、中性のゲル化物を得ることかできる。即ち、酸性では問題がある時、たとえば食品に利用するときに、酸味を嫌う場合に有効である。この時用いるキトサンは、脱アセチル化度95%以上のものである。

【0014】本発明のゲル化組成物は、食品分野ではホトゼリーのゼリー化剤、成型加工食品、めん類、加熱食品等の食感の改良等に使用することかできる。

【0015】本発明のゲル化組成物は、食品に限らず、化粧品、農業等種々の分野での利用が考えられる。

## 【0016】

40 【実施例】以下に実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって何等限定されるものではない。

## 【実施例1】

キトサン（脱アセチル化度95%以上）を均一系でアセチル化し、脱アセチル化度40%に調整した水溶性キトサン（以下「調整キトサン」と称す）を、乳酸・グルコース・シュクロース・マルトース等の単糖類・少糖類と混合し、70℃に加熱し、ゲル化する時間を調べた。

## 【0017】

【例1】

糖	ゲル化時間 (hr)
リボース	2
キシロース	3
アラビノース	3
ガラクトース	8
マンノース	8
シュクロース	14
グルコース	17
マルトース	24
なし	ゲル化しない

【0018】（実施例2）キトサン（脱アセチル化度95%、1%粘度＝20cp）4重量%、各種の酸10重量%、グルコース10重量%になるように攪拌溶解した溶液を70℃に加熱し、ゲル化時間を調べた。

【0019】

【表2】

酸	リン酸	アスコルビン酸	乳酸(90%)
ゲル化時間 (hr)	20	23	17

【0020】（実施例3）キトサン（脱アセチル化度95%、1%粘度＝1500cp）、乳酸（90%）、リ

\* ボースを下記に示す配合割合で攪拌溶解した後、90℃に加熱し、ゲル化時間を調べた。

【0021】

【表3】

キトサン (%)	4	4	3	2
乳酸(90%) (%)	4	4	3	2
リボース (%)	5	1	1	1
ゲル化時間 (分)	50	80	140	180

【0022】（実施例4）キトサン（脱アセチル化度100%）10gを水83.4gに分散させ、90%酢酸10mlを投入し攪拌溶解した。攪拌下25℃にて、無水酢酸3.3mlを滴下した。30分後に10W/V%KOH10.3mlを滴下し中和した。中和30分後に無水酢酸1.65mlを滴下し10W/V%KOH2.5mlを滴下し中和した。中和後、1時間攪拌し、エタノール1lを加え、沈澱物を濾別した。沈澱物を50%エタノール中にて数回洗浄し、濾別後減圧乾燥した。脱アセチル化度49%のキトサン10.3gが得られた。このキトサン4重量%、リボース5重量%になるように攪拌溶解した後、90℃に加熱したら、40分後にゲル化した。

【0023】（脱アセチル化度の測定方法）キトサン粉末0.5gを正確に秤量し、これを5容量%酢酸に溶かして正確に100gとする。このキトサン酢酸溶液1gを200ml容の三角フラスコに正確にはかりとり、脱イオン水30mlを加え、充分攪拌混合する。指示薬として0.1%トルイジンブルー溶液2～3滴を加え、N/400ポリビニル硫酸カリウム溶液〔(CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub>K)<sub>n</sub>1500以上〕で滴定する。脱アセチル化度は数式1を使って算出した。

【0024】

【数1】

5

6

$$\text{脱アセチル化度} = \frac{X/161}{X/161 + Y/203} \times 100 (\%)$$

$$X = \frac{1}{400} \times \frac{1}{1000} \times f \times 161 \times v$$

$$Y = 0.5 \times \frac{1}{100} - X$$

v : N/400 ポリビニル硫酸カリウム溶液滴定値 (ml)

f : N/400 ポリビニル硫酸カリウム溶液のファクター

### 【0025】

【発明の効果】加熱ゲル化する物質としてカードランという多糖類が存在するが、冷水に溶けず、膨潤もしないため、高速攪拌機による分散液の調整、真空下脱機等の \*

\* 繁雑な作業が要求される。本発明のゲル化組成物は、冷水に可溶なため、操作が簡単であり、短時間でゲル化組成物の溶液を調整することができる。従って熱不可性のユニークなゲルを産業的に生産することができる。